

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-279020

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/06	L Q S		C 0 8 L 77/06	L Q S
C 0 8 K 5/098	K K V		C 0 8 K 5/098	K K V
	K L C		7/02	K L C
C 0 8 L 25/18	L E E		C 0 8 L 25/18	L E E
71/12	L Q P		71/12	L Q P
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)				

(21)出願番号 特願平8-91048

(22)出願日 平成8年(1996)4月12日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 須 藤 勝

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 大 内 邦 裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 村 上 英 達

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 半芳香族ポリアミド組成物

(57)【要約】

【解決手段】 本発明の半芳香族ポリアミド組成物は、
 [I] (A)テレフタル酸とC₄-C₁₂の脂肪族ジアミンとからなる繰返単位：40～90モル%、(B)イソフタル酸とC₄-C₁₂の脂肪族ジアミンとからなる繰返単位：0～50モル%、(C)C₄-C₁₂の脂肪族ジカルボン酸とC₄-C₁₂の脂肪族ジアミンとからなる繰返単位：0～60モル%、および、(D)C₄-C₁₂のラクタムまたはアミノカルボン酸からなる繰返単位：0～50モル%を有し、低分子量沸水可溶性成分(MO成分)の含有率が0.25重量%以下である半芳香族ポリアミドと、[II]難燃剤とからなる。

【効果】 本発明によれば、成形の際に、金型汚れが少なく、金型ベントがつまりにくく、精度の高い耐熱性のある成形体を製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [I] (A) テレフタル酸と炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位、(B) イソフタル酸と炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位、(C) 炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジカルボン酸と炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位、および、(D) 炭素数 6 ~ 1 2 のラクタムまたはアミノカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有する半芳香族ポリアミド、および

[II] 難燃剤からなる芳香族ポリアミド組成物であり、該半芳香族ポリアミドは、上記繰り返し単位(A)が 4 0 ~ 9 0 モル%、繰り返し単位(B)が 0 ~ 5 0 モル%、繰り返し単位(C)が 0 ~ 6 0 モル%、繰り返し単位(D)が 0 ~ 5 0 モル%の量で結合してなり、かつ該半芳香族ポリアミド中に含有され、1 0 0 ℃の沸騰水中に 2 4 時間浸漬することにより測定した低分子量沸水可溶性成分 (M O 成分) の含有率が 0. 2 5 重量%以下である半芳香族ポリアミドであることを特徴とする半芳香族ポリアミド組成物。

【請求項 2】 [I] 請求項 1 に記載の半芳香族ポリアミド、

[IIA] 有機難燃剤、

[IIB] 無機難燃助剤、および、

[III] 繊維状補強材からなることを特徴とする半芳香族ポリアミド組成物。

【請求項 3】 有機難燃剤 [IIA] が、ハロゲン化ポリスチレンおよび/またはハロゲン化フェノールの縮合物である請求項 1 または 2 に記載の半芳香族ポリアミド組成物。

【請求項 4】 無機難燃助剤 [IIB] が、アンチモン酸ソーダであることを特徴とする請求項 2 に記載の半芳香族ポリアミド組成物。

【請求項 5】 上記半芳香族ポリアミド中に含有される低分子量沸水可溶性成分 (M O 成分) の量が 0. 1 5 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 に記載の半芳香族ポリアミド組成物。

【請求項 6】 [I] 半芳香族ポリアミドが、テレフタル酸と、必要に応じてさらにイソフタル酸、炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジカルボン酸と、炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジアミンと、必要に応じてさらにラクタムまたはアミノカルボン酸とを接触させて、(A) テレフタル酸と炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位を 6 0 ~ 9 0 モル%、(B) イソフタル酸と炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位を 0 ~ 5 0 モル%、(C) 炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジカルボン酸と炭素数 4 ~ 1 2 の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位を 0 ~ 6 0 モル%、および(D) 炭素数 1 ~ 1 2 のラクタムまたはアミノカルボン酸から誘導される繰り返し単位を 0 ~ 5 0 モル % の量で含有する半芳香族ポリアミドを製造し、次いで半芳香族ポリ

アミドと水性媒体とを接触させて、該ポリアミド中に含まれる低分子量沸水可溶性成分 (M O 成分) の含有率を 0. 2 5 重量%以下としたものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の半芳香族ポリアミド組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の技術分野】 本発明は、芳香族ジカルボン酸からなるジカルボン酸とジアミンとの重縮合により形成される半芳香族ポリアミド組成物に関する。さらに詳しくは本発明は、難燃性、耐熱性、機械的強度に優れ、かつ成形体を製造する際に金型汚れが少なく効率よく成形体を製造することができる半芳香族ポリアミド組成物に関する。

【0 0 0 2】

【発明の技術的背景】 従来から半芳香族ポリアミドの製造法に関しては、種々の提案がされており、例えば本出願人は、既に特開平 4 - 50230 号公報において、テレフタル酸成分単位 5 0 ~ 9 0 モル%およびテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸あるいは炭素数 6 ~ 1 8 の直鎖状脂肪族成分単位 0 ~ 4 0 モル%からなる芳香族ジカルボン酸成分単位(a)と、アルキレンジアミン成分単位(b)とからなり、かつ濃硫酸中 3 0 ℃で測定した極限粘度が 0. 5 ~ 3. 0 dl/g の範囲内にあるポリアミド樹脂を製造する方法について開示している。このような芳香族ポリアミド樹脂と難燃剤とからなる組成物は耐熱性があり優れた自己消化性があることから、コネクター等に有用であることが知られている。

【0 0 0 3】 このようなポリアミド組成物樹脂は、耐熱性、機械的特性および化学的物性的特性に関しては著しく優れているが、金型を用いて射出成形を繰返した場合、金型内に白い粉が析出し、金型汚れが生ずることがあった。この粉を分析した結果、この粉は未反応モノマーおよび低次オリゴマー成分であることを見出した。この未反応モノマーあるいは低次オリゴマー成分 (以下「M O 成分」という) は電子部品、特にコネクターのような微細な部品を成形する場合、上述したように金型汚れが生じたり、外観を損ねたり、寸法精度が出ない等の点で問題になる。また、金型のベント穴が詰まるため成形を停止して金型を清掃する必要があった。

【0 0 0 4】 このため剛性などの機械的強度に優れ、かつ難燃性、耐熱性に優れるなど化学的物性的特性に優れ、しかも成形時に金型汚れを起こしにくく、その上金型ベントのつまりがなく、外観に優れた精密成形体を製造しうるような半芳香族ポリアミド組成物の出現が望まれていた。

【0 0 0 5】

【発明の目的】 本発明は、成形の際に金型汚れが生じにくく、かつ難燃性に優れるとともに機械的強度および耐熱性などに優れた成形体を製造可能な半芳香族ポリアミ

ド組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明の半芳香族ポリアミド組成物は、

【I】(A)テレフタル酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位、(B)イソフタル酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位、(C)炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位、および、(D)炭素数6～12のラクタムまたはアミノカルボン酸から誘導される繰り返し単位を有する半芳香族ポリアミド、および

【II】難燃剤からなる芳香族ポリアミド組成物であり、該半芳香族ポリアミドは、上記繰り返し単位(A)が40～90モル%、繰り返し単位(B)が0～50モル%、繰り返し単位(C)が0～60モル%、繰り返し単位(D)が0～50モル%の量で結合してなり、かつ該半芳香族ポリアミド中に含有され、100℃の沸騰水中に24時間浸漬することにより測定した(抽出されて測定された)低分子量沸水可溶性成分(MO成分)の含有率が0.25重量%以下である半芳香族ポリアミドであることを特徴としている。

【0007】この難燃剤は、ハロゲン化ポリスチレンおよび/またはハロゲン化フェノールの縮合物の如き有機難燃剤【IIA】と、アンチモン酸ソーダなどの無機難燃助剤【IIB】とからなることが望ましい。

【0008】また本発明の半芳香族ポリアミド組成物は、さらに繊維状補強材を含有していることが望ましい。

【0009】この半芳香族ポリアミド【I】は、テレフタル酸、および必要に応じてさらにイソフタル酸、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸と、炭素数4～12の脂肪族ジアミンと、必要に応じてさらに炭素数6～12のラクタムとを接触させて、(A)テレフタル酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位を60～90モル%、(B)イソフタル酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位を0～50モル%、(C)炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位を0～60モル%、および(D)炭素数6～12のラクタムまたはアミノカルボン酸から誘導される繰り返し単位を0～50モル%の量で含有する半芳香族ポリアミドを製造し、次いで得られた半芳香族ポリアミドと水性媒体とを、該半芳香族ポリアミド中に含有されるMO成分の含有率が0.25重量%以下になるように接触させることにより製造することができる。

【0010】本明細書において、半芳香族ポリアミド中に含まれるMO成分(低分子量沸水可溶性成分)は、直鎖状または環状のモノマー、あるいは低次オリゴマーであって、24時間-100℃の沸騰水中に抽出されるものの総称である。

【0011】半芳香族ポリアミドを水性媒体と接触させて、この半芳香族ポリアミド中に含まれるこのMO成分(低分子量沸水可溶性成分)が0.25重量%以下とされた半芳香族ポリアミドと難燃化剤とを含有する組成物に、これにさらに繊維状補強材、たとえばガラス繊維を含有させた半芳香族ポリアミド組成物から成形体を製造すると、金型汚れが発生しにくく、効率的に成形体を製造することができ、しかも得られる成形体は機械的強度および耐熱性などに優れていると共に卓越した難燃性を示す。

【0012】

【発明の具体的説明】次に本発明の半芳香族ポリアミド組成物について具体的に説明する。

【0013】半芳香族ポリアミド

ポリアミドは、一般に、ジカルボン酸とジアミンとから誘導される繰り返し単位、あるいはさらに、ラクタムの開環した繰り返し単位が結合した高分子化合物である。

【0014】本発明で用いられる半芳香族ポリアミドを形成するジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸がある。ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸およびこの機能的誘導体(例;塩、ハライド、エステル等)、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸(例:イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸)およびこれらの機能的誘導体を挙げるができる。

【0015】また、本発明では、ジカルボン酸として、上記のような芳香族ジカルボン酸以外に脂肪族ジカルボン酸および脂環族ジカルボン酸を使用することもできる。ここで脂肪族ジカルボン酸を使用する場合、脂肪族ジカルボン酸としては直鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、さらに炭素数4～12のアルキレン基を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸が特に好ましい。このような直鎖状脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸(SA)、アジピン酸(AA)、アゼライン酸、セバシン酸およびこれらの機能的誘導体を挙げるができる。これらの脂肪族ジカルボン酸の中ではアジピン酸およびセバシン酸が好ましい。また、脂環族ジカルボン酸としては、テトラシクロヘキサンジカルボン酸およびこの機能的誘導体を挙げることができる。

【0016】ここで、機能的誘導体とは、ジアミンとの反応により繰り返し単位を形成し得る機能的誘導体

(例;塩、ハライド、エステル等)を含むものであり、さらに本発明では、ジカルボン酸およびジアミンは、得られるポリアミド樹脂の特性を損なわない範囲内でアルキル基等の置換基を有していてもよい。以下本発明で 사용되는ことは各成分については上記と同様の意味である。

【0017】上記のようなジカルボン酸と共に本発明の半芳香族ポリアミドを形成する繰り返し単位を構成するジアミンは、炭素数4～12の脂肪族ジアミンあるいは

その機能的誘導体である。

【0018】脂肪族ジアミンは直鎖状のアルキレンジアミンであっても分岐を有する鎖状のアルキレンジアミンであってもよい。このようなアルキレンジアミンの具体例としては、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカンおよび1,12-ジアミノドデカンのような直鎖状アルキレンジアミン、ならびに、1,4-ジアミノ-1,1-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1-エチルブタン、1,4-ジアミノ-1,2-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,3-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,4-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-2,3-ジメチルブタン、1,5-ジアミノ-2-メチルペンテン、1,2-ジアミノ-1-ブチルエタン、1,6-ジアミノ-2,5-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,4-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-3,3-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,2-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,4,4-トリメチルヘキサン、1,7-ジアミノ-2,3-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,4-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,5-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,2-ジメチルヘプタン、1,8-ジアミノ-1,3-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-1,4-ジメチルオクタン、1,8-

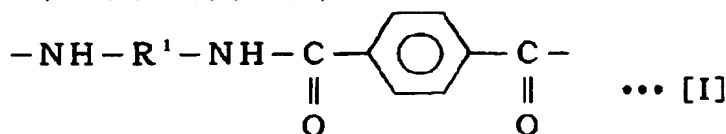
-ジアミノ-2,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-3,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-4,5-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-2,2-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-3,3-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-4,4-ジメチルオクタン、1,6-ジアミノ-2,4-ジエチルヘキサンおよび1,9-ジアミノ-5-メチルノナンのような分岐を有する鎖状のアルキレンジアミンを挙げることができる。

【0019】このような直鎖状あるいは分岐を有する鎖状のアルキレンジアミンのうちでは、直鎖状アルキレンジアミンが好ましく、特に1,6-ジアミノヘキサン（ヘキサメチレンジアミン：HMDA）、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカンおよび1,12-ジアミノドデカンのような直鎖状のアルキレンジアミンが好ましく、これらは単独で、あるいは組み合わせで使用することができる。なお、上記のようなジアミンは、上記ジカルボン酸と反応して繰り返し単位を形成することができればよく、塩等の機能的誘導体であってもよい。

【0020】本発明で用いる半芳香族ポリアミドでは、テレフタル酸（TA）とジアミンとからは次式【I】で表される繰り返し単位が形成される。

【0021】

【化1】

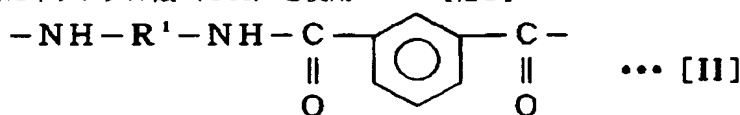


【0022】上記式【I】において、R¹は、使用したジアミン成分に由来する二価の炭化水素基であって、炭素数4～12のアルキレン基を表す。また、本発明で、テレフタル酸（TA）と共にイソフタル酸（IA）を使用

した場合には、このイソフタル酸とジアミンとからは、下記【II】で表される繰り返し単位が形成される。

【0023】

【化2】

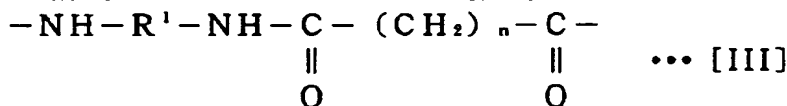


【0024】上記式【II】において、R¹は、使用したジアミン成分に由来する二価の炭化水素基であって、炭素数4～12のアルキレン基を表す。また、テレフタル酸と共に脂肪族ジカルボン酸を使用した場合には、この

脂肪族ジカルボン酸とジアミンとからは、下記【III】で表される繰り返し単位が形成される。

【0025】

【化3】



【0026】上記式【III】において、R¹は、使用したジアミン成分に由来する二価の炭化水素基であって、炭素数4～12のアルキレン基を表す。また、nは通常は4～12の正の整数を表す。

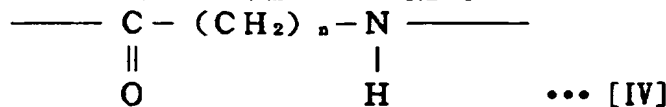
【0027】また、本発明で用いられる半芳香族ポリアミドは、上記のようなジカルボン酸とジアミンとからな

る繰り返し単位の他に、炭素数6～12のラクタムの開環した繰り返し単位を有していてもよい。

【0028】このような炭素数6～12のラクタムまたはアミノカルボン酸の具体的な例としては、ε-カプロラクタム、ω-アミノラウロラクタム、11-アミノウンデカン酸および12-アミノドデカン酸等を挙げることがで

きる。

【 0 0 2 9 】 上記のようなラクタムまたはアミノカルボン酸からは次式 [IV] で表される構造の繰り返し単位が



【 0 0 3 1 】 上記式 [IV] において、nは5～12の整数である。本発明で用いられる半芳香族ポリアミドにおいて、上記式 [I] ～ [III] で表される繰り返し単位の量は、使用したジカルボン酸の量と対応しており、また式 [IV] で表される繰り返し単位の量は、ラクタムまたはアミノカルボン酸の使用量に対応している。

【 0 0 3 2 】 本発明で用いられる半芳香族ポリアミドにおいては、上記式 [I] で表されるようなテレフタル酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位(A)が40～90モル%、好ましくは45～65モル%、特に好ましくは45～55モル%の量で存在し、式 [II] で表されるようなイソフタル酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位(B)が0～50モル%、好ましくは5～45モル%、特に好ましくは15～45モル%の量で存在し、式 [III] で表されるような炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数4～12の脂肪族ジアミンとから誘導される繰り返し単位(C)が0～60モル%、好ましくは10～55モル%、特に好ましくは45～55モル%の量で存在し、式 [IV] で表されるラクタムまたはアミノカルボン酸から誘導される繰り返し単位(D)が0～50モル%、好ましくは5～30モル%、特に好ましくは10～20モル%の量で存在していることが望ましい。

【 0 0 3 3 】 このような半芳香族ポリアミドを製造するには、ジカルボン酸の合計を100モル%としたとき、テレフタル酸を通常は40～100モル%、好ましくは40～90モル%、さらに好ましくは45～70モル%の範囲内で使用することができ、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸を通常は0～50モル%、好ましくは5～40モル%、さらに好ましくは10～30モル%の範囲内で使用することができ、またさらに直鎖状脂肪族ジカルボン酸を通常は0～60モル%、好ましくは10～55モル%、特に好ましくは40～55モル%の範囲内で使用することができる。

【 0 0 3 4 】 ジアミンは上記ジカルボン酸とほぼ等モルになるように使用され、さらに、こうしたジアミン100モル%中に、本発明において必須成分とする炭素数4～12の脂肪族ジアミンは、通常は50～100モル%、好ましくは80～100モル%の範囲内の量で使用される。

【 0 0 3 5 】 また、本発明において炭素数6～12のラクタムまたはアミノカルボン酸から誘導される繰り返し単位は、通常は0～50モル%、好ましくは0～30モ

形成される。

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】

ル%の範囲内の量である。

【 0 0 3 6 】 本発明で用いられる半芳香族ポリアミドの好適な例としては、

(1) TA/AA/HMDA

組成比：60～45モル%/40～55モル%/100モル%

(2) TA/IA/HMDA

組成比：85～60モル%/15～40モル%/100モル%

(3) TA/IA/AA又はSA/HMDA

組成比：85～55モル%/5～25モル%/5～20モル%/100モル%

(4) TA/IA/6/HMDA

組成比：85～55モル%/5～25モル%/5～20モル%/100モル%

(5) TA/6/HMDA

組成比：85～50モル%/15～50モル%/85～50モル%

(6) TA/AA/6/HMDA

組成比80～30モル%/15～65モル%/5～20モル%/95～80モル%等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】 なお、上記の半芳香族ポリアミドにおいて、「6」はε-カプロラクタムから誘導される成分単位を表す。また「TA」は、テレフタル酸から誘導される成分単位を表し、「IA」は、イソフタル酸から誘導される成分単位を表し、「AA」は、アジピン酸から誘導される成分単位を表す。さらに、「HMDA」は、ヘキサメチレンジアミンから誘導される成分単位を表す。

【 0 0 3 8 】 この反応は、水性媒体中に上記成分を配合して、例えばリン酸、その塩およびリン酸エステル化合物；亜リン酸、その塩およびエステル化合物；並びに、次亜リン酸、その塩およびエステル化合物のような触媒の存在下に、上記成分を加熱して低次縮合物を製造した後、この低次縮合物を熔融混練することにより製造することもできるし、また上記成分を加熱下に反応させて直接本発明で用いられる半芳香族ポリアミドを形成することもできる。上記のようなジカルボン酸、ジアミンおよびラクタムを重縮合する際の条件は、ポリアミドを製造する際の通常の場合に設定される。

【 0 0 3 9 】 例えば上記のようにして製造された半芳香族ポリアミド中には、目的とする半芳香族ポリアミドの他に、通常は、本発明ではMO成分として規定される未反応のジカルボン酸、未反応のジアミンおよび未反応の

ラクタムまたはアミノカルボン酸、ならびに、ジアミン 1 分子とジカルボン酸 1 分子とから形成される環状オリゴマー、特に環状ヘキサメチレンジアジパミド、あるいは他の低次オリゴマー成分の低次縮合物が含有される。このような成分は温水（沸水）に可溶である。

【0040】半芳香族ポリアミド中におけるこのMO成分の含有量は、数重量%にも達するのが一般的である。本発明で用いられる半芳香族ポリアミドは、通常は数重量%にも達する上記MO成分の含有率が低く、このMO成分の含有率（100℃の沸騰水中に24時間浸漬する
10 方法で測定）は、0.25重量%以下であり、さらに0.15重量%以下、特に0.10重量%以下であることが好ましい。

【0041】MO成分の含有率を上記のようにするために、一旦生成した半芳香族ポリアミドを水性媒体とを接触させて、半芳香族ポリアミド中に含有される上記MO成分を水性媒体中に移行させて除去する。ここで使用される水性媒体は、通常は水であり、さらにこの水性媒体は必要によりアルコール等の水に可溶な有機溶媒を含有
20 していてもよい。

【0042】半芳香族ポリアミドと水性媒体とは、加温下に接触させることが好ましい。この際水性媒体の温度は、30～100℃、好ましくは50～100℃、特に好ましくは70～100℃である。また、この半芳香族ポリアミドと水性媒体との接触時間（即ち洗浄時間）は、通常は5分～24時間、好ましくは10分～8時間、特に好ましくは30分～5時間である。半芳香族ポリアミドと水性媒体との接触をドラム等の容器内で行う場合は、攪拌あるいは水を循環しながら接触させることが望ましい。半芳香族ポリアミドと接触する水性媒体の
30 量は、処理する半芳香族ポリアミド100重量部に対して、通常は、50～10000重量部、好ましくは200～1000重量部である。

【0043】上記のようにしてMO成分を多量に含む半芳香族ポリアミドと水性媒体と接触することにより、半芳香族ポリアミド中のMO成分の少なくとも一部は水性媒体中に抽出される。

【0044】こうしてMO成分が抽出された水性媒体と、半芳香族ポリアミドとを分離することにより、半芳香族ポリアミド中のMO成分の量を上記のように低減
40 することができる。水性媒体と半芳香族ポリアミドとの分離には、例えば濾過法、遠心分離法等公知の方法を利用

することができる。

【0045】こうして水性媒体から分離された半芳香族ポリアミドは、通常は表面にある水性媒体を除去するために乾燥される。この半芳香族ポリアミドの乾燥は、真空下あるいは不活性気流（例：窒素気流）下で行うことが好ましく、乾燥温度は、一般には半芳香族ポリアミドの溶融する温度よりも低い温度に設定され、通常は100～250℃、好ましくは120～200℃であり、こうした条件で乾燥することにより半芳香族ポリアミドが含有する水分濃度を、通常は5000ppm以下、好ましくは3000ppm以下、さらに好ましくは1000ppm以下にすることができる。なお、この乾燥には、加熱手段として赤外線等を使用あるいは併用することもできる。

【0046】こうして得られた本発明で用いられる半芳香族ポリアミドに含有されるMO成分の含量は、0.25重量%以下、好ましくは0.15重量%以下、特に0.10重量%以下と低減される。

【0047】上記のようにして製造される半芳香族ポリアミドは、上述のような繰り返し単位を有するとともに、そのガラス転移温度は、通常は70～125℃、好ましくは80～125℃の範囲内にある。さらに本発明で用いられる半芳香族ポリアミドは、通常は結晶性であるので融点を有しており、一般にこの融点は260～360℃、多くの場合280～330℃の範囲内にある。また、この半芳香族ポリアミドについて、30℃の濃硫酸中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常は0.5～3.0 dl/g、好ましくは0.7～1.5 dl/gの範囲内にある。

【0048】難燃剤

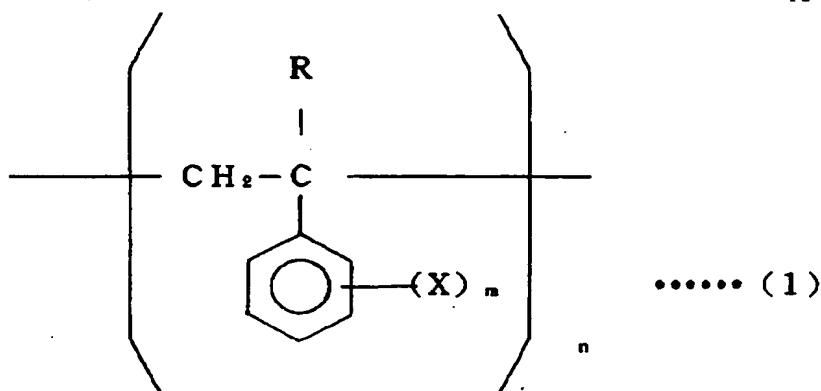
本発明の半芳香族ポリアミド組成物は、難燃剤を含有している。本発明では難燃剤として有機難燃剤[IIA]と無機難燃助剤[IIB]とを用いることが好ましい。

【0049】この難燃剤[II]のうち有機難燃剤[IIA]としては、特に（i）ハロゲン化ポリスチレンおよび／または(ii)ハロゲン化フェノールの縮合物が好ましい。以下にハロゲン化ポリスチレンおよびハロゲン化フェノールの縮合物について説明する。

【0050】本発明で用いられるハロゲン化ポリスチレンとしては、下記一般式（1）で表される重合体が用いられる。

【0051】

【化5】



【0052】上記式中、RはHまたはCH₃であり、XはBrまたはClであり、mは1～5の整数であり、そしてnは2以上の整数である。一般式(1)で表されるハロゲン化ポリスチレンとしては、具体的には、ポリジブロモスチレン、ポリトリブロモスチレン、ポリペンタブロモスチレン、ポリジクロロスチレン、ポリトリクロロスチレン、ポリペンタクロロスチレン、ポリトリブロモα-メチルスチレン等が用いられる。これらハロゲン化ポリスチレンの中では、ポリトリブロモスチレンが

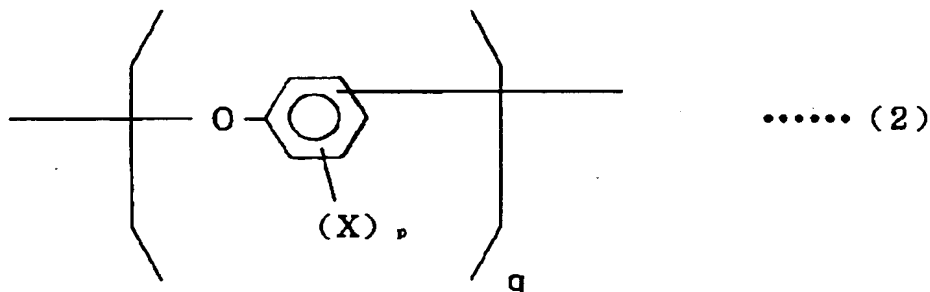
い。

【0053】ハロゲン化ポリスチレンはハロゲン化スチレンないしハロゲン化α-メチルスチレンを重合するか、またはポリスチレン、ポリα-メチルスチレンをハロゲン化することによって製造される。

【0054】本発明で用いるハロゲン化フェノールの縮合物は、下記一般式(2)で表される。

【0055】

【化6】



【0056】上記式中、XはBrまたはClであり、pは1～4の整数であり、そしてqは5以上の整数である。一般式(2)で表されるハロゲン化フェノールの縮合物としては、具体的には、ポリジブロモ-p-フェニレンオキシド、ポリトリブロモ-p-フェニレンオキシド、ポリジクロロ-p-フェニレンオキシド、ポリブロモ-p-フェニレンオキシド、ポリジブロモ-o-フェニレンオキシド等を挙げられる。これらハロゲン化フェノールの縮合物の中では、ポリジブロモ-p-フェニレンオキシドが耐熱性、難燃性の改良効果が優れるので好ましい。

【0057】これらの難燃剤であるハロゲン化ポリスチレンおよびハロゲン化フェノールの縮合物の中では、ポリトリブロモスチレンが、組成物の成形加工時の熱安定性に優れ、難燃効果にも優れているので最も好ましい。

【0058】また本発明の半芳香族ポリアミド組成物は、[IIB]無機難燃助剤として、金属化合物、特にアンチモン酸ナトリウムを含有していることが好ましい。このアンチモン酸ナトリウムは、式 NaSbO₃ で表される化学組成を有するものであり、粒径30μm以下、

特に10μm以下の微粒子の形態で用いることが好ましい。

【0059】さらに本発明の半芳香族ポリアミド組成物は、熱安定剤としてさらに酸化マグネシウム、酸化亜鉛、またはリン化合物を含有していることが好ましく、これらの酸化物はできるだけ微細であることが好ましく、粒径30μm以下、特に10μm以下であることが望ましい。

【0060】上記のような[IIA]有機難燃剤は、半芳香族ポリアミド100重量部に対して、20～100重量部、好ましくは30～80、さらに40～65重量部の量で含まれていることが望ましい。

【0061】また[IIB]無機難燃助剤は、半芳香族ポリアミド100重量部に対して、2～20重量部、好ましくは4～16、さらに好ましくは6～14重量部の量で含まれていることが望ましい。

【0062】繊維状補強材

本発明で用いられる繊維状補強材としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、金属被覆ガラス繊維、セラミックス繊維、ウォラストナイト、炭素繊維、金属炭化

物繊維、金属硬化物繊維等の無機繊維状補強材あるいは有機繊維状補強材が用いられる。またこのような繊維状補強材の表面をシラン系化合物、例えばビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等で処理しておいてもよい。これらの中では、耐熱性の点から無機繊維状補強材が好ましく、とくにガラス繊維が補強効果に最も優れるので好ましい。

【0063】このような繊維状補強材は、必要に応じて上記半芳香族ポリアミド100重量部に対して、5~250重量部、好ましくは10~220重量部さらに好ましくは15~150重量部の量で配合される。

【0064】その他の成分

本発明のポリアミド組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で前記成分に加えて、他の耐熱安定剤、耐候安定剤、可塑剤、増粘剤、帯電防止剤、離型剤、顔料、染料、無機あるいは有機充填剤、核剤、カーボンブラック、タルク、クレイ、マイカ等の無機化合物等の種々公知の配合剤を添加しておいてもよい。

【0065】さらにまた、他の各種重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体等のオレフィン共重合体、ポリオレフィンエラストマー、またはこれらのアミド酸基または水酸基による変性重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、弗素樹脂、シリコーン樹脂脂肪族ポリアミド等を配合してもよい。

【0066】本発明の半芳香族ポリアミド組成物を調製するには、各成分を、種々公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で混合する方法、あるいは混合後、一軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用すればよい。

【0067】本発明の半芳香族ポリアミド組成物に含まれる半芳香族ポリアミドは、MO成分の含有率が低いので、MO成分に起因する金型汚れが生じにくく、金型のベントがつまりにくく安定した状態で成形体を製造することができる。さらに、MO成分の含有率を低下させることによって半芳香族ポリアミドの特性は低下することなく、本発明の半芳香族ポリアミド組成物を使用して形成した成形体は、難燃性に優れ、しかも半芳香族ポリアミドが本質的に有している優れた特性である耐熱性、機械的強度、低吸水性および低摩耗性を保持する。

【0068】また、本発明の半芳香族ポリアミド組成物は、通常の成形装置を使用して所望の形状に成形することができる。

【0069】

【発明の効果】本発明の半芳香族ポリアミド組成物では、半芳香族ポリアミドと水性媒体とを接触させて半芳香族ポリアミド中に含有されるMO成分の濃度が低減されているので、金型汚れが少なく、また金型ベントがつまりにくく、本発明の半芳香族ポリアミド組成物を使用することにより、難燃性に優れているとともに耐熱性を要する精密な電子部品を長期間安定して精度よく成形体を製造することができる。

【0070】

【実施例】次に本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定的に解釈されるべきではない。

【0071】

【参考例1】常法に従って1,6-ジアミノヘキサン9.8kg(85.9モル)、テレフタル酸78.1kg(47.0モル)とを重縮合させ、同時にアジピン酸56.0kg(38.4モル)を重縮合させて、1,6-ジアミノヘキサンとテレフタル酸とからなる繰り返し単位が55重量部であり、1,6-ジアミノヘキサンとアジピン酸とからなる繰り返し単位が45重量部である半芳香族ポリアミドのペレットを調製した。

【0072】この半芳香族ポリアミドペレット中におけるMO成分含有率は、0.50重量%であった。

【0073】

【参考例2】参考例1の半芳香族ポリアミドペレットと、この半芳香族ポリアミドのペレット100重量部に対して300重量部の沸騰水(100℃)をドラムに入れ、100℃の温度を維持しつつ24時間攪拌下に接触させた。

【0074】次いで、半芳香族ポリアミドペレットと水とを分離して、ペレットを乾燥させた。こうして処理された半芳香族ポリアミドペレット中におけるMO成分含有率は、0.50重量%であった。

【MO成分の測定方法】110℃で24時間減圧乾燥して、水分を除去したポリアミドペレット20~30gと蒸留水200mlを300mlの三角フラスコに入れ、100℃で24時間攪拌し抽出操作を行った。

【0075】抽出液を冷却後、濾過し、濾液をナスフラスコに移し、一方濾別したペレットに上方から50ccの水を注ぎ込み、次いで50ccのイソプロパノールを注ぎ込み、ペレットおよびフラスコを洗浄した。

【0076】得られた濾液を前記ナスフラスコに移し、減圧下に溶媒を留去し、乾固させて、MO成分を得た。このMO成分の重量を風袋ごと精密天秤で秤量した。MO成分の含有量(重量%)は次の式で求めた。

$$【0077】 B/A \times 100 = X$$

B: MO成分の重量

A: 試験前のポリアミドペレットの重量

X: MO成分の含有量(%)

【 0 0 7 8 】

【実施例 1 ～ 3】表 1 に示すように各成分および量（重量部）を混合し、温度 3 2 0 ℃ に設定した径 6 5 mm の二軸ペント付押出機に装入し、熔融混練してペレット化した。

【 0 0 7 9 】得られたペレットを温度 3 2 0 ℃ に設定した 2 オンスのスクリュウインライン型射出成形機により成形し、金型汚れ評価を行った。結果を表 1 に示す。

【金型汚れ評価方法】各種樹脂標準射出条件に準じ、実

表 1

際に図 1 に示すようなスパイラル金型を用いて射出成形し、ガスペントが詰まるまでの回数を測定した。

【 0 0 8 0 】

【比較例 1 ～ 3】表 1 に示すような組成物を用いた以外は、実施例と同様にして金型汚れ評価を行った。

【 0 0 8 1 】結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
ポリアミド製造例	参考例 2	参考例 1	参考例 2	参考例 1	参考例 4	参考例 3
ポ リ ア ミ ド	3 8	3 8	4 9	4 9	3 8	3 8
有機難燃剤 ポリトリフロメチレン	1 8	1 8	3 0	3 0	3 8	3 8
無機難燃助剤 アンチモン酸ナトリウム	4 . 0	4 . 0	6 . 0	6 . 0	4 . 0	4 . 0
繊維状補強材 ガ ラ ス 繊 維	4 0	4 0	1 5	1 5	4 0	4 0
MO 成分量（重量％）	0 . 1 2	0 . 4 2	0 . 1 4	0 . 5 5	0 . 1 4	0 . 6 6
金 型 汚 れ 評 価 （連続成形回数）	8 2 0 0	3 0 0 0	7 8 0 0	1 5 0 0	7 8 0 0	7 0 0

【図面の簡単な説明】

型を示す図である。

【図 1】図 1 は、金型汚れの評価に用いたスパイラル金

【図 1】

